

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87769

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	F I
C 08 F 299/02		C 08 F 299/02
2/50		2/50
C 08 J 5/18	C F C	C 08 J 5/18
G 02 B 5/20		G 02 B 5/20
G 03 F 7/027	5 1 5	G 03 F 7/027
		5 1 5
	審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願平8-261192	(71)出願人 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22)出願日	平成8年(1996)9月11日	(72)発明者 森 哲 東京都北区志茂3-33-5 ブラザ赤羽 203 (72)発明者 横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32

(54)【発明の名称】樹脂組成物、そのフィルム及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】水、希アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像ができる、バターン精度が良好で、加熱焼成後の有機物の残渣が少なく、密着性に優れたカラーフィルター用等の樹脂組成物、フィルム及びその硬化物を提供する。

【解決手段】分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)と任意成分として飽和モノカルボン酸(c)との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートと必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させた不飽和基含有樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、無機顔料(D)及びガラス粉(E)を含有することを特徴とする樹脂組成物、フィルム及びその硬化物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)と任意成分として飽和モノカルボン酸(c)との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートと必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させた不飽和基含有樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、無機顔料(D)及びガラス粉(E)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】カラーフィルター用の請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】請求項1及び2記載の樹脂組成物から成るフィルム。

【請求項4】請求項1、2及び3記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項5】請求項4記載の硬化物を焼成して得られるカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマディスプレイ及び蛍光表示管等に用いるカラーフィルター等の製造工程において好適に用いられ、紫外線による露光、水又は希アリカリ水溶液による現像後に400～1000°Cで焼成することによりカラーフィルター等を形成する樹脂組成物、そのフィルム、その硬化物及び焼成成型物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プラズマディスプレイ等の自発光型ディスプレイにおいて、その発光特性を最適化するためにカラーフィルターを用いる方式が検討されている。このカラーフィルターは放電空間にさらされたり、放電に伴い加熱されたりすることもあるため、堅牢性の高い無機質で構成する必要がある。そこで、無機顔料と低融点ガラスから成るペーストをスクリーン印刷等で印刷し、焼成することによりカラーフィルターを形成するものが知られているが、高密度、細線パターン化には対応できない。そこで、感光性樹脂を用いたフォトプロセスが検討されているが、高精細化、高感度化が困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の樹脂組成物は、上記の欠点を改良し、高感度で細密パターンの作成が可能で紫外線で硬化後、水又はアルカリ水溶液で現像し、良好なカラーフィルター等を形成する樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、[1]分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基

を1つずつ有する化合物(b)と任意成分として飽和モノカルボン酸(c)との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートと必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させた不飽和基含有樹脂(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、無機顔料(D)及びガラス粉(E)を含有することを特徴とする樹脂組成物、[2]カラーフィルター用の上記[1]記載の樹脂組成物、[3]上記[1]及び[2]記載の樹脂組成物から成るフィルム、[4]上記[1]、[2]及び[3]記載の樹脂組成物の硬化物、[5]上記[4]記載の硬化物を焼成して得られる抵抗体、導体、蛍光体及び隔壁、に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる樹脂(A)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(a)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)及び必要に応じて飽和カルボン酸(c)を反応させ、必要に応じて多塩基酸無水物(d)を反応させて得られる樹脂である。

【0006】1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(a)の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えは、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1004等)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、NER-1302、エポキシ当量323、軟化点76°C)、ビスフェノールF型樹脂(例、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート807、EP-4001、EP-4002、EP-4004等)、ビ

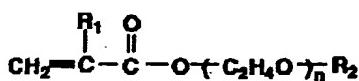
スフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、NER-7406、エポキシ当量350、軟化点66°C)、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシルエーテル(例、油化シェルエポキシ(株)製、YX-4000)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、EP-PN-201、油化シェルエポキシ(株)製、EP-152、EP-154、ダウケミカル(株)製、DEN-438)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(例、日本化薬(株)、EOCN-102S、EOCN-1020、EOCN-104S)、トリグリシジルイソシアヌレート(日産化学(株)製、TEPIC)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EPPN-501、EPN-502、EPPN-503)、フルオレンエポキシ樹脂(例、新日鐵化学(株)製、カルドエポキシ樹脂、ESF-300)、脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021P、セロキサイドEHPE)等が挙げられる。

50

【0007】(a)の他の例としては共重合型エポキシ樹脂が挙げられる。共重合型のエポキシ樹脂としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド等の1分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を1つずつ有する化合物とこれら以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 α -メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、一般式(1)

【0008】

【化1】



【0009】(式中R₁は水素、又はエチル基、R₂は水素又はC1~C6のアルキル基であり、nは2~23の整数である)から選ばれる一種又は二種以上とを反応させて得られた共重合体が挙げられる。具体的には日本油脂(株)製、CP-15、CP-30、CP-50、CP-20SA、CP-510SA、CP-50S、CP-50M、CP-20MA等)が例示される。又式(1)の化合物としては例えばジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0010】上記共重合型エポキシ樹脂の分子量は約1000~20000が好ましい。1分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を1つずつ有する化合物の使用量は、共重合型エポキシ樹脂に使用する不飽和单量体全量に対して10~70重量%が好ましく、特に好ましくは20~50重量%である。

【0011】水で現像が可能なタイプの共重合型エポキシ樹脂を得る場合、グリセリンモノ(メタ)アクリレート及び/又は一般式(1)の化合物は、重合体に使用する不饱和单量体全量に対して30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上を配合するのが望ましい。

【0012】前記共重合型エポキシ樹脂は、公知の重合法、例えば、溶液重合やエマルジョン重合等によって得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、

エチレン性不饱和单量体混合物を、適用な有機溶剤中で重合開始剤を添加して窒素気流下に好ましくは50~100°Cで加熱攪拌する方法によって重合させる。前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリビロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

【0013】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができる。

【0014】1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)としては、(メタ)アクリル酸、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル等が例示される。

【0015】飽和モノカルボン酸(c)の具体例としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ビバリン酸、ヒドロキシビバリン酸、ジメチロールプロピオン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。

【0016】上記エポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対して化合物(b)と任意成分としての飽和モノカルボン酸(c)は0.5~1.1当量を反応させるのが好ましい。又、必要に応じて反応溶剤を用いてもよく、例えば、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリビロピレングリコールアルキルエーテル類、酢

酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることかできる。

【0017】反応を促進させるために反応触媒としてトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、等の塩基性化合物を反応液中に0.1~1%添加するのが好ましい。反応中、重合を防止するために重合禁止剤（例えば、メトキシフェノール、メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等）を反応液中、0.05~0.5%添加するのが好ましい。反応温度は、90~150°C、反応時間は、5~40時間が好ましい。

【0018】必要に応じて、このようにして得られたエポキシ（メタ）アクリレートの水酸基1当量に対して多カルボン酸化合物の酸無水物（d）（例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）を好ましくは無水物基0.2~1.0当量反応させることができる。反応温度は、90~150°C、反応時間は、3~30時間が好ましい。

【0019】本発明では希釈剤（B）を使用する。

(B) 成分の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有（メタ）アクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等）と多カルボン酸化合物の酸無水物（例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビパリン酸ネオベンゲリコールのε-カブロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート（例えば、日本化薬（株）製、KAYARAD HX-220、HX-620、等）、ベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールとε-カブロラクトンの反応物のポリ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、モノ又はポリグリシル化合物（例えば、ブチルグリシルエーテル、フェニルグリシ

ジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシルエステル、グリセリンポリグリシルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシルエーテル、等）と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、等の反応性

- 10 希釈剤（B-1）、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアリールエーテル類、ポリエチレングリコールモノアリールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エステル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ブロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、ヤープチロラクトン、ソルベントナフサ等の有機溶剤類（B-2）等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。
- 20 【0020】光重合開始剤（C）の具体例としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロクチキキサントン、イソプロビルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等を挙げることができる。又、これら光重合開始剤（B）の促進剤としての光重合促進剤（例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類）を併用することもできる。
- 30 【0021】無機顔料（D）の具体例としては、好ましくは粒径が10μm以下である、亜鉛華、鉛白、塩基性硫酸鉛、硫酸鉛、リボトン、硫化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ポーンブラック、黒鉛、鉄黒、ミネラルブラック、シアニンブラック、黄鉛、亜鉛黄、クロム酸バリウム、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、鉛シアナミド、鉛酸カルシウム、赤口黄鉛、クロムバーミリオン、酸化鉄、アンバー、バーマネントブラウンFG、バラブラウン、べんがら、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、
- 40
- 50

アンチモン朱、コバルト紫、マンガン紫、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、呉須、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、硫化亜鉛、珪酸亜鉛、硫化亜鉛カドミウム、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム及びタンクス滕酸カルシウム等を挙げることができる。又これら無機顔料は2種以上を混合することができる。

【0022】ガラス粉(E)としては、平均粒径が20μm以下の低融点ガラスが好ましい。これらガラス粉は、カップリング剤又はポリマー等により表面処理されていてもよい。

【0023】本発明の樹脂組成物は、(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の各成分を溶解、混合、混練することにより調製することができる。本発明の樹脂組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる(%は重量%)。(A)+(B-1)+(C)の合計した使用量は組成物に対して5~60%が好ましく、特に好ましくは10~50%である。(D)+(E)成分は、組成物中、40~95%が好ましく、特に好ましくは50~90%であり、(D)と(E)の比率は、(D)が5~95%、(E)が5~95%である。

(A)+(B-1)+(C)の合計量の中に占める各成分の好ましい使用量は、(A)成分の使用量は、30~90%、(B-1)成分の使用量は、5~65%、

(C)成分の使用量は、5~30%である。有機溶剤(B-2)の使用量は、本発明の組成物を使用するために適当な粘度調整等の目的のために任意の割合で使用することができる。

【0024】本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、重合禁止剤、ワックス類、その他等を使用することもできる。

【0025】本発明の樹脂組成物は、前述のように抵抗体用組成物、螢光体用樹脂組成物、隔壁用樹脂組成物、導体回路用樹脂組成物として用いることができ、これらは、スクリーン印刷、カーテンフローコート、スプレー コート等の方法により、各種基板(例えば、ガラス、セラミック及び金属等)上の全面に塗布される。塗布膜厚は、0.1μm~50μmが好ましく、1~10μmが特に好ましい。塗布後、必要に応じて遠赤外線又は温風により50~250°C程度にブリーフークし、有機溶剤を除去した後、バーニングしたい部分だけ紫外線を通してとしたネガマスクを用いて紫外線を露光する。紫外線の露光量としては10~10000mJ/cm²が好ましい。次に液温10~60°Cの水又は希アルカリ水溶液でスプレーなどの手段で現像を行ない、次いで、例えば、400~1000°Cで1~24時間、焼成しバターンを形成する。

【0026】又、フィルムとして使用するときは本発明

の樹脂組成物を、例えば、ワイヤーバー方式、ディッピング方式、スピニコート方式、グラビア方式及びドクターブレード方式等を用いて離型フィルム等に塗布し、必要に応じて遠赤外線又は温風により50~250°Cで乾燥し、さらに、必要に応じて離型フィルム等を張り付ける。使用時は、離型フィルムをはがして基板に転写し、上記と同様に露光、現像、焼成によりバターンを形成する。

【0027】

10 【実施例】以下、実施例1~9により本発明を説明する。例中、部とは重量部を表す。表1及び2に示す組成にしたがってカラーフィルター用樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物をガイドを用いてガラス基板上の全面に膜厚10μm(乾燥膜厚)で塗布し、80°Cで30分間ブリーフークした後、ネガフィルム(ライン/スペース=150μm/150μm)を接触させ超高圧水銀灯により1500mJ/cm²照射し、次いで未露光部を現像液(40°C)を用いてスプレー圧2kg/cm²で2分間現像した。現像後、空気中、500°Cで1時間焼成し、隔壁及び螢光体バターンを形成した。バターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のバターンの状態、焼成後のガラス基板との密着性を評価した。

【0028】合成例1

(反応物Aの合成例)かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、トリスフェノールメタン型エボキシ樹脂(日本化薬(株)製、EPPN-503、エボキシ当量200、軟化点83°C)200部、アクリル酸72部、メチルハイドロキノン0.2部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート169.1部を仕込み、90°Cに昇温、溶解した。ついで、60°Cまで冷却しトリフェニルホスフィン1.2部を仕込み、95°Cで32時間反応させた後、テトラヒドロ無水フタル酸112.6部を仕込み、95°Cで15時間反応させ、固形分酸価(mg KOH/g)100の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を得た。

【0029】合成例2

(反応物(A)の合成例)かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、共重合型エボキシ樹脂(日本油脂(株)製、ブレンマーCP-50M、エボキシ当量310、平均分子量6000)310部、アクリル酸72部、メチルハイドロキノン0.3部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート244.5部を仕込み、60°Cに昇温、溶解した。ついで、60°Cまで冷却し、トリフェニルホスフィン1.8部を仕込み、95°Cで32時間反応させた後、無水こはく酸70部を仕込み、95°Cで15時間反応させ、固形分酸価(mg KOH/g)80の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を得た。

【0030】(反応物(A)の合成例)

50 合成例3

9

グリセロールメタクリレート70部、グリシジルメタクリレート30部、カルビトールアセテート100部、ベンゾイルバーオキサイド3部を加え、窒素気流下に加熱し、75°Cにおいて5時間重合を行ない、50%重合体溶液を得た。次いで、この50%重合体溶液300部とアクリル酸22.8部、メチルハイドロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部、カルビトールアセテート250部とを混合溶解し、95°Cで32時間反応させ、反応物溶液を得た。反応物の平均分子量は約8万であった。

【0031】合成例4

テトラエチレングリコールモノメタクリレート50部、グリシジルメタクリレート25部、メチルメタクリレート25部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、アゾビスイソブチロニトリル2部を加え窒素気流下に加熱し、75°Cにおいて5時間重合を行ない、50%重合体溶液を得た。次いで、この50%重合体溶液300部、アクリル酸19部、メチルハイドロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部、カルビトールアセテート250部とを混合溶解し、95°Cで32時間反応させ、反応物溶液を得た。反応物の平均分子量は約12万であった。

* ロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部、カルビトールアセテート250部とを混合溶解し、95°Cで32時間反応させ、反応物溶液を得た。反応物の平均分子量は約8万であった。

【0032】合成例5

メトキシテトラエチレングリコールモノメタクリレート70部、グリシジルメタクリレート30部、カルビトールアセテート100部、ベンゾイルバーオキサイド3部を加え、窒素気流下に加熱し、75°Cで5時間重合を行ない、50%重合体溶液を得た。次いで、この50%重合体溶液300部、アクリル酸22.8部、メチルハイドロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部、カルビトールアセテート250部とを混合溶解し、95°Cで32時間反応させ、反応物溶液を得た。反応物の平均分子量約12万であった。

【0033】

【表1】

表1

	実施例			
	1	2	3	4
合成例1で得た重合体	15.4	15.4		7.7
合成例2で得た重合体			15.4	7.7
KAYARAD PEG400DA *1	7	5	5	
KAYARAD DPHA *2		2		
KAYARAD DPCA-60 *3			2	7
KAYACURE DETX-S *4	2	2	2	2
KAYACURE EPA *5	2	2	2	2
カドミウムレッド	20		20	
群青		20		20
低融点ガラス	20	20	20	20
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	15	15	15	15
残存有機物 (wt%)	0.1	0.1	0.05	0.05
現像性 (1%炭酸ナトリウム水溶液)	○	○	○	○
現像後のパターンの状態	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○

【0034】

※※【表2】

表2

	実施例			
	5	6	7	8
合成例3で得た重合体	22.7		17.0	
合成例4で得た重合体			22.8	
合成例5で得た重合体				20.0
テトラエチレングリコールジグリジルエーテルのジアクリレート	2	2	11	8
KAYARAD PEG400DA	7	5		
KAYARAD DPHA		2		2
KAYACURE DETX-S	2	2	2	2
KAYACURE EPA	2	2	2	2

11

カドミウムレッド	20	20	
群青		20	20
低融点ガラス	20	20	20
プロピレングリコールモノメチルエーテル			
アセテート	20	20	20
残存有機物 (wt%)	0.2	0.3	0.1
現像性 (水)	○	○	○
現像後のパターンの状態	○	○	○
密着性	○	○	○

12

20	20		
		20	20
20	20	20	20
20	20	20	20
0.2	0.3	0.1	0.15
○	○	○	○
○	○	○	○
○	○	○	○

【0035】注

*1 KAYARAD PEG400DA : ポリエチレングリコールジアクリレート (日本化薬(株) 製)

*2 KAYARAD DPHA : ジベンタエリスリトルペンタ及びヘキサアクリレート (日本化薬(株) 製)

*3 KAYARAD DPCA-60 : カブロラクトン変性ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート (日本化薬(株) 製)

*4 KAYACURE DETX-S : 2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬(株) 製)

*5 KAYACURE EPA : 日本化薬(株) 製、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

【0036】実施例9

実施例1の樹脂組成物を乾燥後の膜厚が 30 μm になるように離型フィルムに塗布し、80°Cで30分乾燥しフィルムを得た。このフィルムをガラス基板に転写し、ネガフィルムを接触させ超高圧水銀灯により 1500 mJ/cm² 照射し、次いで、未露光部を 1% 炭酸ナトリウム水溶液 (40°C) でスプレー圧 2 kg/cm² で2分間現像した。現像後、空気中、500°Cで1時間焼成し、隔壁バターンを形成した。パターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のパターンの状態、焼成後のガラス基板との密着性はすべて○であった。

【0037】(残存有機分) : 500°Cで60分加熱焼成後の重量減少分を測定

10* (現像性) : 有機溶剤系現像液で、液温 40°C でスプレー圧 2 kg/cm² で2分間現像し、以下の様に評価した
 ○ 完全に現像できた
 △ わざかに残渣がある
 × 現像されない部分がある
 - パターンの一部又は全部がはがれている

(現像後のパターンでの状態) :
 ○ パターンは正確に維持されている
 △ パターンの幅が細くなっている
 × パターン部分の一部または、全部剥がれてい
 る

(密着性) : セロテープ剥離試験を行なった
 ○ 全く剥がれない
 △ 極一部剥がれがある
 × 剥がれの部分が多い

【0038】実施例1~9及び比較例の結果から明らかに、本発明の樹脂組成物、フィルム及びその硬化物は、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、焼成後の有機物の残存が少なく、密着性に優れている。

【0039】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物及びフィルムは、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによるカラーフィルター形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、低温で焼成しても有機物の残存が少なく、密着性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

H01J 11/00

H01J 11/00

Z

// C08L 63:00